

TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING HEAVY METAL IONS**Publication number:** JP10015551**Publication date:** 1998-01-20**Inventor:** UEHARA MASARU; SHIMONO TATSUMI; JO KO; TOKUYAMA HIROSHI**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO; OKISHIRO INTERNATL KK**Classification:**

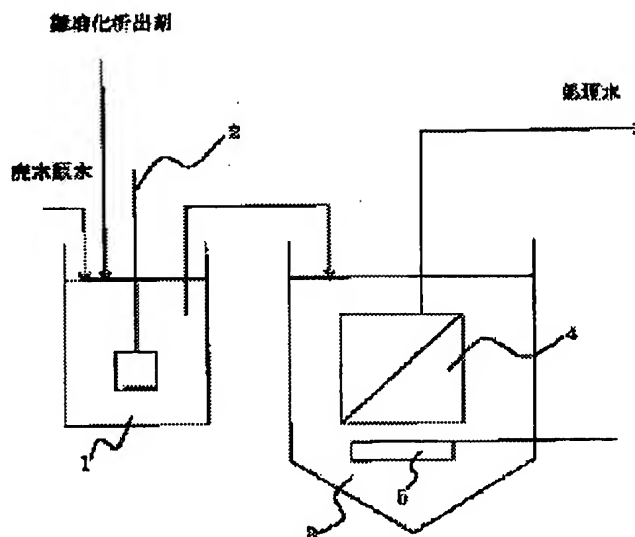
- International: B01D61/14; B01D63/02; C02F1/28; C02F1/44; C02F1/52; C02F1/62;
B01D61/14; B01D63/02; C02F1/28; C02F1/44; C02F1/52; C02F1/62;
(IPC1-7): C02F1/44; B01D61/14; B01D63/02; C02F1/28; C02F1/52;
C02F1/62

- European:**Application number:** JP19960177832 19960708**Priority number(s):** JP19960177832 19960708

Report a data error here

Abstract of JP10015551

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove heavy metal ions from waste water with high treatment efficiency by using a small-sized treatment apparatus by adding a hardly solublizing precipitator to waste water containing heavy metal ions and filtering this waste water by a filter having fractionation of a specific dimension. **SOLUTION:** When waste water containing heavy metal ions such as arsenic or zinc discharged from a refinery is treated, raw water being waste water is introduced into a direction tank 1 and, after a hardly solublizing precipitator is added, the waste water is sent to a filter tank 3 to be filtered under suction by using a hollow yarn membrane filter 4. At this time, an air diffusion pipe 5 is provided under the hollow yarn membrane filter 4 and air is diffused from the air diffusion pipe to wash the hollow yarn membrane filter 4. The hollow yarn membrane filter 4 has fractionation of 0.03-0.5 μ m. As the hardly solublizing precipitator, a mixture selected from hydrochloric acid, sulfuric acid or sodium hydroxide can be used. When Cu²⁺ or Zn²⁺ is removed from waste water, a coprecipitation agent is pref. added to waste water before the addition of the hardly solublizing precipitator.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-15551

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/44	Z A B		C 0 2 F 1/44	Z A B E
B 0 1 D 61/14	5 0 0		B 0 1 D 61/14	5 0 0
63/02			63/02	
C 0 2 F 1/28	Z A B		C 0 2 F 1/28	Z A B B
1/52	C C U		1/52	C C U K
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-177832

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(71) 出願人 596099387

株式会社オキシロインターナショナル

東京都大田区西糞谷2丁目12番5号

(72) 発明者 上原 勝

東京都中央区京橋2丁目3番19号 三菱レイヨン株式会社内

(72) 発明者 下野 達観

東京都中央区京橋2丁目3番19号 三菱レイヨン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

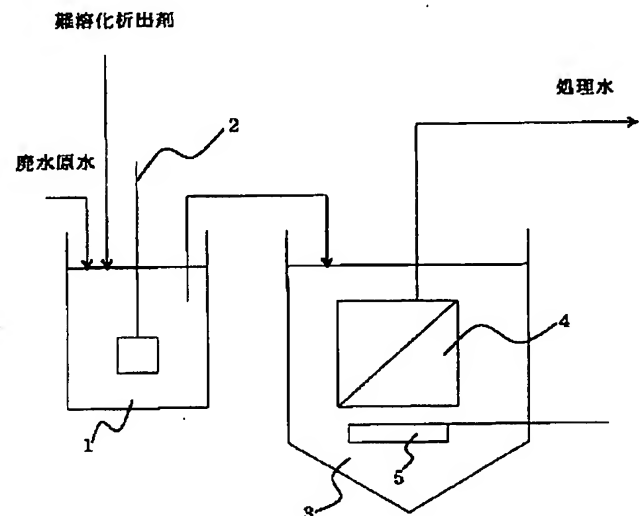
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属イオンを含む廃水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 廃水からの重金属イオンの除去を小型の処理装置を用いて高い処理効率で行える廃水処理方法の提供。

【解決手段】 重金属イオンを含む廃水に難溶化析出剤を加えた後に、0.03～0.5 μ mの分画を有する濾過フィルターにより濾過する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重金属イオンを含む廃水に難溶化析出剤を加えた後に、0.03～0.5 μm の分画を有する濾過フィルターにて濾過することを特徴とする重金属イオンを含む廃水の処理方法。

【請求項2】 濾過フィルターとして中空糸膜フィルターを用いることを特徴とする請求項1記載の重金属イオンを含む廃水の処理方法。

【請求項3】 濾過フィルターにて濾過された処理水を、吸着処理を行うことを特徴とする請求項1記載の重金属イオンを含む廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重金属イオンを含む廃水から重金属イオンを除去するための処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属鉱山や、ガラス工場、製薬工場、メッキ工場、精錬所等においては、砒素、カドミウム、クロム、亜鉛等の重金属イオンを含む廃水が多量に発生する。これら重金属イオンを含む廃水は、河川等へ放流する前に、重金属イオンを予め廃水中から除去するための処理が行われる。

【0003】廃水からこれら重金属イオンを除去する方法としては、通常、廃水中に重金属イオンを微粒子化させるための難溶化析出剤を加えた後、無機凝集剤を添加し、生成したフロックを重分離と砂濾過により除去する方法、廃水をイオン交換樹脂槽に通水して廃水から重金属イオンを除去する方法、あるいは廃水を逆浸透膜により濾過して重金属イオンを除去する方法等が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】廃水中に難溶化析出剤を添加して重金属イオンを微粒子化し、後にこれを重分離と砂濾過より除去する方法の場合、最後の砂濾過の分画精度が25～50 μm と大きいため、微粒子の粒子径を25 μm 以上に増大させるために、処理装置が大型化した。また、微粒子の粒径を増大させるためには、廃水を難溶化析出剤の存在下、長時間攪拌する必要があるため、廃水の処理効率が低かった。

【0005】また、イオン交換樹脂を用いて廃水から重金属イオンの除去を行う場合、イオン化した重金属はイオン交換樹脂で除去できるものの、廃水中に含まれる微粒子化した重金属成分が十分に除去できず、処理水中に混入するといった不都合があった。

【0006】逆浸透膜により重金属イオンを除去する方法においては、廃水中に含まれる微粒子化した重金属イオンが短時間で逆浸透膜表面に付着するため、処理量の低下が発生するとともに、処理量を回復させるためには、逆浸透膜の煩雑な再生作業が必要となり、濾過処理

を長期間安定して実施するのが困難であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような不都合に鑑みてなされたものであり、廃水からの重金属イオンの除去を、小型の処理装置を用いて高い処理効率で行うための、廃水の処理方法を検討した結果なされたものである。

【0008】即ち、本発明の重金属イオンを含む廃水の処理方法は、重金属イオンを含む廃水に難溶化析出剤を加えた後に、0.03～0.5 μm の分画を有する濾過フィルターにて濾過することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の重金属イオンを含む廃水の処理方法においては、廃水に難溶化析出剤を添加することにより、先ず廃水中に含まれる重金属イオンを微粒子化する。本発明に用いる難溶化析出剤は、廃水のpHを変化させることにより、重金属イオンを難溶性の水酸化物または塩の形で、廃水中に微粒子化して析出させるものであり、このようにして生成させた微粒子を前記の濾過フィルターにより濾別することにより、廃水中から重金属イオンが除去された処理水を得ることができる。

【0010】このような難溶化析出剤としては、塩酸、硫酸、二酸化炭素、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト等より選ばれる一種または二種以上の混合物を用いることができる。廃水に添加する難溶化析出剤の量を制御することにより、廃水のpHを、重金属イオンの微粒子化を行うに当たって最適なpH域に調整する。

【0011】難溶化析出剤を添加して制御する廃水のpH値は、処理する廃水に含まれる重金属イオンの種類によって異なるが、例えば廃水から Cu^{2+} の除去を行う場合は廃水のpHが6.0以上に、 Zn^{2+} の場合は6.5～3.5に、 Cd^{2+} の場合は8.0以上に、 Cr^{3+} の場合は5.5～12.0に、 Fe^{2+} の場合は8.0以上に、 Fe^{3+} の場合は2.5以上に、 As^{5+} の場合は2.5～7.5に、 Al^{3+} の場合は4.0～9.5になるよう廃水に難溶化析出剤を添加するのが好ましい。

【0012】本発明の処理方法において、廃水から Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 As^{5+} 、 Al^{3+} 等の除去を行う場合には、前述した難溶化析出剤を添加する前に、廃水に共沈剤を添加しておくことが好ましい。共沈剤は、水に溶解して金属イオンを放出することにより、難溶化析出剤による廃水中の重金属イオンの析出を促進させる薬剤であり、このような共沈剤としては、金属鉄、酸化鉄、塩化第二鉄、アルミニウム塩等を用いることができる。

【0013】また、廃水中に含まれる Cr^{6+} を除去する場合には、硫酸酸性下に亜硫酸カルシウム、硫酸第二鉄等の還元剤を廃水に加え、 Cr^{6+} を、難溶化析出剤によ

り析出させやすい Cr^{3+} の形に還元した後に、難溶化析出剤を添加するのが好ましい。

【0014】除去する重金属イオンが、廃水中でシアン化物として存在している場合には、酸化分解反応を行った後に廃水に難溶化析出剤を添加する。酸化分解反応は、最終的に廃水中のシアンを二酸化炭素と窒素とに分解するものであり、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤を廃水に添加することにより行う。酸化剤を添加して酸化分解反応を行うことにより、廃水中でシアン化物の形で存在する重金属をイオン化させることができ、その後の難溶化析出剤の添加によりこの重金属イオンを廃水中に析出させることが可能となる。

【0015】本発明の処理方法においては、難溶化析出剤の添加により廃水中の重金属イオンの微粒子化を行った後に、無機凝集剤を添加してもよい。無機凝集剤は、廃水中に析出した微粒子を静電気力を中和することによって凝集させ、フロック化するための薬剤であり、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩基性酸化アルミニウム、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、塩素化コッパラス等を用いることができる。

【0016】添加する無機凝集剤の量は、廃水中に含まれる金属イオンの濃度、前段で添加した難溶化析出剤の量等を考慮して適宜設定する。難溶化析出剤の添加により析出した重金属イオンの微粒子を、無機凝集剤の添加によりフロック化して肥大化させることにより、極微小な微粒子が濾過フィルターを通過して、処理水に混入することを防止することができるとともに、濾過フィルターによる濾過抵抗を低減させることができ、高い処理量で廃水の処理を行うことができる。

【0017】本発明の廃水の処理方法においては、廃水に難溶化析出剤を加えて重金属イオンを微粒子化した後、この微粒子を廃水中から除去するために、分画が $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の濾過フィルターを用いる。このような分画を有する濾過フィルターを用いることにより、従来の砂濾過等で必要であった、微粒子の粒径を $25 \mu\text{m}$ 以上にまで増大させるための多量の難溶化析出剤及び凝集剤を廃水に添加する必要がなく、小型の装置で廃水の処理を行うことが可能となるとともに、金属イオンの微粒子を巨大化させるために廃水を長時間攪拌する必要がないので、高い濾過効率で廃水の処理を行うことが可能である。

【0018】濾過フィルターの分画が $0.5 \mu\text{m}$ を超える場合には、析出させた微粒子の除去が不十分となるため適当ではない。一方、濾過フィルターの分画が $0.03 \mu\text{m}$ 未満の場合には、透水量の低下を引き起すとともにエネルギーコストが高くなるためやはり適当ではない。なお、本発明にいう分画の値は、その粒子径のポリスチレン製のラテックスの透過阻止率が90%以上となる値をいう。

【0019】本発明の廃水の処理方法においては、濾過

フィルターによる微粒子を含む廃水の濾過は、吸引式、外圧式の何れによってもよい。処理装置をコンパクトに設計する必要がある場合には、巨大な濾過槽を必要としない外圧式の濾過が好ましい。また、廃水の処理を長期間行う場合には、微粒子による膜表面の目詰りの少ない吸引式の濾過が好ましい。

【0020】本発明に用いる濾過フィルターは、その分画が $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のものであれば、分離膜として中空糸膜、平膜、チューブラー膜を配設したものを用いることができるが、高い容積効率で廃水中の重金属イオンの微粒子の濾過処理を行うことができることから、分離膜として複数本の中空糸膜を配設した中空糸膜フィルターを用いることが好ましい。濾過フィルターとして中空糸膜フィルターを用いる場合、配設する中空糸膜としては、セルロース系、ポリオレフィン系、ポリビニルアルコール系、ポリスルホン系等の中空糸膜を用いることができるが、これらの内、強伸度の高いポリオレフィン系の中空糸膜を用いると、フィルターの濾過寿命が長く、長期間安定して廃水の処理を行うことができる。

【0021】また、中空糸膜は、その表面に親水性基を有する恒久親水化膜であると高い濾過流量で廃水の濾過処理が行えるので好ましい。このような中空糸膜としては、中空糸膜表面に、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体等の親水性重合体を被覆またはグラフト重合した中空糸膜が挙げられる。

【0022】濾過フィルターが廃水処理装置に配設されたままの状態で洗浄できるように構成とすると、濾過フィルターに含まれる分離膜の表面が微粒子により閉塞され、その濾過流量が低下した際に、洗浄により分離膜表面を閉塞した微粒子を剥離させて濾過機能を回復させることができるので好ましい。濾過フィルターの洗浄を行う方法としては、例えば濾過フィルターの二次側にコンプレッサーを接続し、濾過フィルターの二次側から一次側に向けて、濾過された処理水を逆通水することにより行うことができる。別法として、濾過フィルターの下方に散気管を設け、散気管よりエアーをバブリングすることにより濾過フィルターの洗浄を行ってもよいし、あるいは濾過フィルターの近傍に攪拌機を設け、槽内で廃水を攪拌することにより、濾過フィルターの洗浄を行ってもよい。濾過フィルターをこのように配設することにより、煩雑な濾過フィルターの交換作業を行う必要がなく、廃水を長期間安定に処理することが可能となる。

【0023】濾過フィルターにより、廃水から重金属イオンの微粒子が除去された処理水は、更に吸着処理を行うことが好ましい。処理水に施す吸着処理としては、活性炭、イオン交換樹脂等を充填した吸着処理槽に処理水を通水させる方法が例示される。処理水を吸着処理することにより、処理水中に溶存する極微量な重金属イオンまでも除去することができる。

【0024】なお、本発明の廃水の処理方法により得ら

れた処理水は、中和剤を添加し、中性とした後に放流することが好ましい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0026】＜実施例1＞図1は、本実施例の処理方法を示す概念図である。

【0027】重金属イオンを含む廃水の原水を反応槽に導入し、難溶化析出剤として $Mg(OH)_2$ を200mg/リットルの割合で添加した後に、廃水を濾過槽に送水し、中空糸膜フィルターステラポアル（商品名、三菱レイヨン（株）社製、分画0.1 μm 、膜面積4m²）を用いて、LV0.015m³/m²・hrで吸引濾過を行い、処理水を得た。なお、中空糸膜フィルターの下方には散気管を設け、10分間に一度10秒間散気管より60Nl/minの流速でエアの散気を行い、中空糸膜フィルターの洗浄を行った。

【0028】得られた処理水中に含まれる、重金属イオン量及びss量を表1に示した。なお、処理水中に含まれる重金属イオン量は、JIS K0102に従って測定した。また、処理水中に含まれるss量は、昭和46*

表1

	原水	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3
難溶化析出剤	なし	$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	NaOH	$Ca(OH)_2$
pH	—	6.9	6.9	6.9	6.9
Fe ²⁺ (mg/l)	1.49	0.06	0.16	<0.05	<0.05
Cu ²⁺ (mg/l)	6.73	0.04	0.15	0.03	0.08
Pb ²⁺ (mg/l)	0.61	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
Zn ²⁺ (mg/l)	27.2	9.88	11.7	8.67	9.41
Cd ²⁺ (mg/l)	0.26	0.17	0.19	0.16	0.12
ss (mg/l)		2	6	<2	<2

【0033】

【発明の効果】本発明の重金属イオンを含む廃水の処理方法によれば、重金属イオンを含む廃水に難溶化析出剤を加えた後に、0.03～0.5 μm の分画を有する濾過フィルターにて濾過を行うので、小型の装置で廃水の処理を行うことが可能であるとともに、金属イオンの微粒子を巨大化させるために長時間廃水の攪拌を行う必要がないので、高い処理効率で廃水の処理を行うことが可能である。この場合、濾過フィルターとして中空糸膜フィルターを用いると、高い容積効率で重金属イオンを含む廃水の処理を行うことが可能である。

【0034】濾過フィルターが洗浄可能な構造を有して

*年12月環境庁告示第59号付表8に示される方法により測定した。

【0029】＜比較例1＞反応槽において難溶化析出剤を添加した廃水を、分離時間4時間の重力分離と砂濾過法（砂粒径0.35mm、濾過層の厚さ180mm）により濾過したこと以外は、実施例1と同様の廃水原水、難溶化析出剤、濾過条件で廃水の濾過を行い、処理水を得た。得られた処理水中に含まれる重金属イオン量、ss量を測定した結果を表1に示した。

10 【0030】＜実施例2＞難溶化析出剤としてNaOHを用い、廃水に130mg/リットルの割合で添加したこと以外は、実施例1と同様の処理を行い、処理水を得た。得られた処理水中に含まれる重金属イオン量、ss量を測定した結果を表1に示した。

【0031】＜実施例3＞難溶化析出剤として $Ca(OH)_2$ を用い、廃水に225mg/リットルの割合で添加したこと以外は、実施例1と同様の処理を行い、処理水を得た。得られた処理水中に含まれる重金属イオン量、ss量を測定した結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

いると、分離膜の表面が微粒子により閉塞された際に、その濾過機能を回復させることができるため、濾過フィルターの交換作業を行う必要がなく、長期間安定に廃水の処理を行うことが可能である。

【0035】また、濾過フィルターにて濾過された処理水に、更に吸着処理を行う構成とすると、処理水中に溶存した極微量な重金属イオンをも廃水から充分に除去することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の重金属イオンを含む廃水の処理方法の一例を示す概念図である。

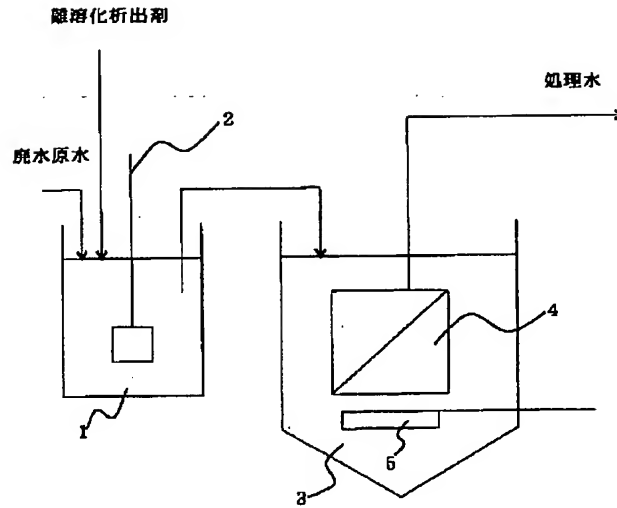
【符号の説明】

- 1 反応槽
2 攪拌機
3 濾過槽

- * 4 濾過フィルター
5 散気管

*

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 2 F 1/62

識別記号
Z A B

庁内整理番号

F I
C 0 2 F 1/62

技術表示箇所

Z A B

(72) 発明者 城 興
東京都大田区西糀谷2丁目12番5号 株式
会社オキシロインターナショナル内

(72) 発明者 都久山 浩
東京都大田区西糀谷2丁目12番5号 株式
会社オキシロインターナショナル内